PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

OMPRO

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C07C 2/10

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/53546

1,

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

14. September 2000 (14.09.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/01578

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Februar 2000 (25.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 10 103.5

8. März 1999 (08.03.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAAS, Heiko [DE/DE];
 Anton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE).
 SCHWAB, Peter [DE/DE]; Krahhöhlenweg 23, D-67098
 Bad Dürkheim (DE). SCHULZ, Ralf [DE/DE]; Maulbronner Hof 35, D-67346 Speyer (DE). WALTER, Marc [FR/DE]; Hans-Holbein-Strasse 5d, D-67227 Frankenthal (DE). BROX, Wolfgang [DE/DE]; Im Grund 13, D-69118
 Heidelberg (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter, Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: METHOD FOR OLIGOMERIZING C6 OLEFINS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OLIGOMERISIERUNG VON C6-OLEFINEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for oligomerizing C₆ olefins by reacting a reaction mixture containing C₆ olefins on a fixed-bed catalyst containing nickel. According to the inventive method, the reaction taking place on the fixed-bed catalyst leads to the production of a maximum of 30 wt. % of oligomerized C₆ olefins with regard to the reaction mixture.

(57) Zusammenfassung

In einem Verfahren zur Oligomerisierung von C_6 -Olefinen durch Umsetzung eines C_6 -Olefine enthaltenden Reaktionsgemisches an einem Nickel enthaltenden Festbettkatalysator, wird die Umsetzung am Festbettkatalysator mit einem Umsatz zu oligomerisierten C_6 -Olefinen, bezogen auf das Reaktionsgemisch, von maximal 30 Gew.-% gefahren.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Oligomerisierung von C6-Olefinen

5

20

25

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von C₆-Olefinen, insbesondere zur Herstellung von C₁₂-Olefinen durch Dimerisierung.

Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen sind bekannt. In der DE-A-43 39
713 ist ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen zu hochlinearen
Oligomeren beschrieben. Dabei werden C₂₋₆-Olefine an einem Festbettkatalysator
bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur umgesetzt, wobei der eingesetzte
Katalysator als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5
bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid enthält.

In der US 4,959,491 ist ein Verfahren zur Dimerisierung von C₆-Olefinen zu C₁₂-Olefinen beschrieben, die zur Herstellung von Tensiden eingesetzt werden können. Als Katalysatoren werden nickelhaltige Katalysatoren wie Hexafluoracetoacetylnickelcyclooctadien eingesetzt.

In der DE-A- 39 14 817 ist ein Verfahren zur Oligomerisierung von C₂₋₈-Olefinen beschrieben, wobei die Umsetzung an nickelausgetauschtem Montmorillonit, einem Nickel-Aluminium-Siliciumoxid-Katalysator oder mit Nickel imprägnierten Molekularsieben oder Zeolithen durchgeführt wird. Das eingesetzte Olefingemisch wird vor der katalytischen Umsetzung über ein Molekularsieb geleitet.

Die bekannten Verfahren weisen den Nachteil einer häufig zu geringen Katalysatorstandzeit auf. Der Katalysator wird insbesondere durch höhere Oligomere zugesetzt und verliert deshalb seine Aktivität.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Oligomerisierung von C₆-Olefinen, das die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Oligomerisierung von C₆-Olefinen durch Umsetzung eines C₆-Olefine enthaltenden Reaktionsgemisches an einem Nickel enthaltenden Festbettkatalysator, wobei die Umsetzung am Festbettkatalysator mit einem Umsatz zu oligomerisierten C₆-Olefinen, bezogen auf das Reaktionsgemisch, von maximal 30 Gew.-% gefahren wird.

15

10

Dabei wird die Umsetzung am Festbettkatalysator vorzugsweise mit einem Umsatz von 10 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch, durchgeführt. Die Oligomerisierung ist dabei vorzugsweise im wesentlichen eine Dimerisierung.

20

25

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß die Deaktivierung des Katalysators vermieden werden kann und die Dimer-Selektivität erhöht werden kann, wenn der Umsatz am Katalysator im angegebenen Bereich liegt. Dabei kann das Verfahren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise wird es kontinuierlich in flüssiger Phase durchgeführt. Der Umsatz bezieht sich dann auf einen Durchgang des Reaktionsgemisches durch den Katalysator.

Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 300°C und einem Druck im Bereich von 10 bis 300 bar durchgeführt.

30

Um einen hohen Gesamtumsatz im Verfahren zu erreichen, kann ein Teil des erhaltenen umgesetzten Reaktionsgemisches nach Abtrennung der Oligomeren in

die Umsetzung zurückgeführt werden. Durch Einstellung der rückgeführten Menge des Umsetzungsgemisches können sehr hohe Gesamtumsätze erreicht werden. Der Begriff "Oligomere" beinhaltet auch Dimere und höhersiedende Verbindungen.

5

10

15

20

25

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, einen Gesamtumsatz von über 90% bei einer gleichzeitigen C₁₂-Selektivität von über 80% zu verwirklichen. Durch die Einhaltung des erfindungsgemäßen Umsatzes am Katalysator selbst (bezogen auf den einmaligen Durchgang) werden die Lebensdauer und Standzeit des Katalysators stark erhöht, da die Bildung höhersiedender Verbindungen unterdrückt wird, die sich auf dem Katalysator ablagern und damit einen Aktivitätsrückgang bewirken können.

Erfindungsgemäß einsetzbare C₆-Olefine können großtechnisch mittels Verfahren wie der Propylendimerisierung synthetisiert werden. Die wichtigsten industriell ausgeübten Propylendimerisierungsverfahren sind z.B. in A. Chauvel und G. Lefebvre, Petrochemical Process, Edition Technip (1989), S.183 bis 187 und F. Asinger, Die petrochemische Industrie, Akademier-Verlag (1971), S.278 bis 299 angegeben. Die Oligomerisierung wird großtechnisch entweder homogen- oder heterogenkatalytisch ausgeführt. Die heterogenen Katalysatoren, die zum Einsatz kommen können, sind z.B. in C.T. O'Connor et al., Catalysis Today Vol. 6 (1990), S.329 bis 349, aufgelistet.

Das – bezogen auf die produzierte Menge – wichtigste homogenkatalytische Verfahren ist das Dimerol-G-Verfahren von IFP. Es ist in Erdöl, Erdgas und Kohle, Heft 7/8, Juli/August 1990, S. 309 bis 315 eingehend beschrieben. Das mittels diesem Verfahren gewonnene Produkt (s.g. "Dimate") hat folgende durchschnittliche Olefin-Zusammensetzung:

30 C₃: 4 Gew.-% C₆: 73 Gew.-%

C₉: 17 Gew.-%

C₁₂: 4 Gew.-% C₁₅₊: 2 Gew.-%

Die C₆-Fraktion setzt sich aus:

5

4-Methylpenten-1: 0,9 Gew.-% 2,3-Dimethylbuten-1: 2,3 Gew.-% 4-Methylpenten-2 cis: · 3.1 Gew.-% 4-Methylpenten-2 trans: 21,7 Gew.-% 2-Methylpenten-1: 5,0 Gew.-% 10 Hexen-1: 0,3 Gew.-% Hexen-3 trans: 4,4 Gew.-% Hexen-3 cis: 0,7 Gew.-% Hexen-2 trans: 13,6 Gew.-% 15 2-Methylpenten-2: 39,2 Gew.-% Hexen-2 cis: 3,7 Gew.-% 2,3-Dimethylbuten-2: 4,8 Gew.-%

zusammen.

20

Eine andere Quelle hinsichtlich C₆-Olefinen bieten Metatheseverfahren.

Als Katalysatoren kommen allgemein an sich bekannte, eine geringe Verzweigung bewirkende, Nickel enthaltende Katalysatoren in Betracht, wie sie z.B. in Catalysis Today Vol. 6 (1990), S. 336 bis 338, DE-A 43 39 713, US 5,169,824, DD 2 73 055, DE-A-20 51 402, EP-A-0 202 670, Appl. Catal. 31 (1987), Seite 259-266, EP-A- 0 261 730, NL 8 500 459, DE-A-23 47 235, US 5,134,242, EP-A-0 329 305, US 5,146,030, US 5,073,658, US 5,113,034 und US 5,169,824 beschrieben sind.

25

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Oligomerisierung in flüssiger Phase unter Verwendung der in DE-A 43 39 713 beschriebenen Katalysatoren durchgeführt.

Die dort beschriebenen Katalysatoren bestehen im wesentlichen aus Nickeloxid, Siliciumoxid, Titanoxid und/oder Zirkonoxid sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid mit einem Gehalt an Nickeloxid von 10 bis 70 Gew.-%, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid, erhältlich durch Fällung der Katalysatormasse bei pH 5 bis 9 durch Zugabe einer Nickelnitrat enthaltenden wäßrigen Lösung zu einer Alkaliwasserglaslösung, die Titanoxid und/oder Zirkondioxid enthält, Filtrieren, Trocknen und Tempern bei 350 bis 650°C.

Die Katalysatoren bestehen vorzugsweise im wesentlichen aus 10 bis 20 Gew.-%

Titandioxid, 0 bis 10 Gew.-% Aluminiumoxid, 40 bis 60 Gew.-% Nickeloxid als

Hauptbestandteil und als Aktivkomponente und als Rest Siliciumdioxid.

Speziell bevorzugte Katalysatoren haben die Zusammensetzung 50 Gew.-% NiO, 34 Gew.-% SiO₂, 3 Gew.-% Al₂O₃ und 13 Gew.-%TiO₂. Sie sind weitestgehend alkalifrei (Anteil an Na₂O < 0,3 Gew.-%).

20

25

30

Die Katalysatoren sind bevorzugt in einem Festbett angeordnet und liegen deshalb in stückiger Form, z.B. in Form von Tabletten (5mm x 5mm, 5mm x 3mm, 3mm x 3mm), Ringen (7mm x 7mm x 3mm, 5mm x 5mm x 2mm, 5mm x 2mm x 2mm) oder Strängen (1,5mm-Durchmesser, 3mm-Durchmesser, 5mm-Durchmesser) vor.

Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren so aus, daß man einen n-Hexen und/oder Methylpenten enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom, bevorzugt in flüssiger Phase, über dem genannten Ni enthaltenden Katalysatoren umsetzt.

Geeignete C₆-Kohlenwasserstoffe sind z.B. Gemische mit folgender Zusammensetzung:

Paraffin:

10 bis 90 Gew.-%

Olefin:

10 bis 90 Gew.-%

wobei die Olefin-Fraktion folgende Zusammensetzung haben kann:

n-Hexene:

vorzugsweise 0,1 bis 99,8 Gew.-%

Methylpentene:

vorzugsweise 0,1 bis 99,8 Gew.-%

Dimethylbutene:

vorzugsweise 0,1 bis 99,8 Gew.-%

Die eingesetzten Kohlenwasserstoffströme werden zweckmäßig in an sich aus der DE-A 39 14 817 bekannter Weise mit Hilfe eines Schutzbettes wie einem Molekularsieb, Aluminiumoxiden, aluminiumoxidhaltigen Feststoffen, Aluminiumphosphaten, Siliciumdioxiden, Kieselgur, Titandioxiden, Zirkoniumdioxiden, Phosphaten, kohlenstoffhaltigen Adsorbentien, Polymeradsorbentien oder Mischungen davon von sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Ethern durch Adsorption befreit.

Die Oligomerisierungsreaktion findet bei Temperaturen von 30 bis 300°C, vorzugsweise von 80 bis 250°C und insbesondere von 100 bis 200°C und einem Druck von 10 bis 300 bar, vorzugsweise von 15 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 70 bar statt. Der Druck wird dabei zweckmäßig so ausgewählt, daß bei der eingestellten Temperatur das Einsatzgemisch flüssig vorliegt. Der Reaktor ist in der Regel ein mit dem Katalysator beschickter zylindrischer Reaktor bzw. Schachtofen, der von dem flüssigen Reaktionsgemisch von oben nach unten durchströmt wird. Nach dem Verlassen der ein- oder mehrstufigen Reaktionszone werden die gebildeten Oligomere in an sich bekannter Weise von den nicht umgesetzten C₆-Kohlenwasserstoffen getrennt (z.B. destillativ) und (letztere) vollständig oder zum größten Teil zurückgeführt (ein gewisser Purge zum Ausschleusen von Inerten, z.B. Hexan, ist jedoch immer notwendig).

30

25

20

Eine Besonderheit der erfindungsgemäßen Reaktionsführung besteht in der Möglichkeit, das Verfahren in einem Schachtofen adiabatisch auszuüben, da die WO 00/53546 PCT/EP00/01578

Wärmetönung im Reaktor durch das Verdünnen der Hexene mit dem zurückgeführten Strom durch Wahl der Menge und Temperatur dieses Stromes beliebig kontrolliert werden kann. Die adiabatische Fahrweise führt im Vergleich zu einem isotherm beschriebenen Verfahren zu einem beträchtlichen Herabsetzen der Apparate-Investitionskosten.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann das Einsatzgemisch vor der Umsetzung in einer Kolonne (K) zur Trennung von C₆-Olefinen und Oligomeren (C₇₊-Kohlenwasserstoffe) fraktioniert werden, die C₆-Olefine in die Umsetzung (C1) geführt werden, das umgesetzte Gemisch in die Kolonne (K1) zurückgeführt werden und die Oligomere (C₇₊-Kohlenwasserstoffe) ausgeschleust werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das umgesetzte Gemisch nach der Umsetzung in einer Kolonne (K1) zur Trennung von C₆-Olefinen und Oligomeren fraktioniert werden, die C₆-Olefine in die Umsetzung (C1) zurückgeführt werden, und die Oligomere ausgeschleust werden.

Die beiden vorstehend genannten Verfahren sind in der beigefügten

Zeichnung in Figur 1a) und b) schematisch abgebildet.

Dabei bedeuten die Bezugszeichen folgendes:

F1: Schutzbett

25

10

15

C1: Reaktor

K1: Kolonne

30 F: Feed

P: Purge

WO 00/53546

PCT/EP00/01578

- 8 -

D: Destillat

S: Sumpf

5

10

15

Das Schutzbett (F1) dient dabei zur Entfernung von Katalysator-Giften (im wesentlichen S-N-O-haltige Kohlenwasserstoffe).

Die Auftrennung der Oligomeren erfolgt in an sich bekannter Weise durch fraktionierte Destillation zur Abtrennung der gewünschten Dodecene. Die schwefelfreie C₁₃+-Fraktion zeigt einen hohen Blend-Wert hinsichtlich Beimischung in das Dieselkraftstoff-Pool. Besonders bevorzugt ist der Einsatz dieser C₁₃+-Fraktion als Dieselkraftstoff-Mischkomponente, nachdem die Olefine durch eine Hydrierung zu Paraffinen umgesetzt wurden. Aus dieser Maßnahme ergibt sich eine Erhöhung der Cetanzahl, die für die Eigenschaften dieses Dieselkraftstoffes maßgebend ist. Zur Hydrierung kommen alle im Stand der Technik bekannten Verfahren in Frage.

Die aus der Hexendimerisierung gewonnenen Dodecene können zu Tensiden weiterverarbeitet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren näher.

Beispiele

25

Die Versuchsanlage umfaßt folgende Anlagenteile (Verfahrensschema gemäß Fig.1):

- Adsorber zur Entfernung von Katalysatorgiften (F1, Volumen: ca. 50l)
- Adiabatischer Reaktor (C1, Volumen: ca. 40l, Länge: 8m, Durchmesser: 80mm)

• Destillationskolonne (K1) zur Trennung von unumgesetzten C₆-Olefinen und den gebildeten Oligomeren [C₁₂].

Als Katalysator diente ein Material, das gemäß DE-A 43 39 713 zu 5 mm x 5 mm 5 Tabletten hergestellt wurde. Zusammensetzung in Gew.-% der Aktivkomponenten: 50 Gew.-% NiO, 13 Gew.-% TiO₂, 34 Gew.-% SiO₂, 3 Gew.-% Al₂O₃.

Als Adsorber diente ein hochoberflächiges Aluminiumoxid wie Selexsorb® von 10 Alcoa.

Beispiel 1

Als Einsatzgemisch wurde ein Kohlenwasserstoffgemisch mit folgender 25 Zusammensetzung verwendet:

 C_3 : 4 Gew.-% C_6 : 73 Gew.-% C_9 : 17 Gew.-% C_{12} : 4 Gew.-% C_{15+} : 2 Gew.-%

Die C₆-Fraktion setzt sich aus:

0,9 Gew.-% 25 4-Methylpenten-1: 2,3-Dimethylbuten-1: 2,3 Gew.-% 4-Methylpenten-2 cis: 3,1 Gew.-% 4-Methylpenten-2 trans: 21,7 Gew.-% 2-Methylpenten-1: 5,0 Gew.-% 0,3 Gew.-% Hexen-1: 30 4,4 Gew.-% Hexen-3 trans: Hexen-3 cis: 0,7 Gew.-%

Hexen-2 trans:

13,6 Gew.-%

2-Methylpenten-2:

39,2 Gew.-%

Hexen-2 cis:

3,7 Gew.-%

2,3-Dimethylbuten-2:

4,8 Gew.-%

5

zusammen.

Das Kohlenwasserstoffgemisch wurde mit einer Rate von 5,1 kg/h in die Kolonne K1 eingeleitet (Abb.1). Folgende Bedingungen wurden in der Versuchsanlage eingestellt:

Adsorptionsteil:	
Druck (bar)	15
Temperatur (°C)	35
Durchsatz (kg/h)	18,8
Syntheseteil:	
Katalysatormenge (kg)	25
Druck (bar)	15
Eintrittstemperatur (°C)	100
Austrittstemperatur (°C)	139
Durchsatz (kg/h)	18,8
Destillationsteil:	
Druck (bar)	1
Temperatur – Kopf (°C)	35
Temperatur – Sumpf (°C)	185
Einsatzmenge (kg/h)	23,9
Destillat (kg/h)	19,0
Purge (kg/h)	0,2
Sumpf (kg/h)	4,9

Folgendes Ergebnis wurde erzielt:

Zusammensetzung

Strom	C ₃	C ₆	C ₉	C ₁₂	C ₁₅₊	Summe C ₉₊
Einsatzgemisch K1	1,7	78,1	3,7	13,4	3,1	20,2
=Reaktoraustrag	*		-			
Destillat K1	2,1	97,9	<0,1	<0,1	<0,1	-
Sumpf K1	<0,1	0,4	17,7	64,7	17,2	99,6

Daraus ergibt sich ein C_6 -Olefin- Umsatz von 94,7% und eine C_{12} -Selektivität von 83,6% (bezogen auf die umgesetzten C_6 -Olefine).

Beispiel 2

10

Als Einsatzgemisch wurde ein Kohlenwasserstoffgemisch mit folgender Zusammensetzung verwendet:

 C_5 : 0,1 Gew.-%
15 C_6 : 98,7 Gew.-% C_7 : 1,2 Gew.-%

Die C₆-Fraktion setzt sich aus:

 20
 4-Methylpenten-1:
 <0,1 Gew.-%</td>

 2,3-Dimethylbuten-1:
 <0,1 Gew.-%</td>

 4-Methylpenten-2 cis:
 <0,1 Gew.-%</td>

 4-Methylpenten-2 trans:
 <0,1 Gew.-%</td>

 2-Methylpenten-1:
 <0,1 Gew.-%</td>

 25
 Hexen-1:
 <0,1 Gew.-%</td>

	Hexen-3 trans:	90 Gew. -%
	Hexen-3 cis:	10 Gew%
	Hexen-2 trans:	<0,1 Gew%
	Hexen-2 cis:	<0,1 Gew%
5	2-Methylpenten-2:	<0,1 Gew%
	2,3-Dimethylbuten-2:	<0,1 Gew%

zusammen.

Das Kohlenwasserstoffgemisch wurde mit einer Rate von 3,20 kg/h in den Filter F1 eingeleitet (Abb.2). Folgende Bedingungen wurden in der Versuchsanlage eingestellt:

Adsorptionsteil:	
Druck (bar)	10
Temperatur (°C)	35
Durchsatz (kg/h)	3,20
Syntheseteil:	
Katalysatormenge (kg)	25
Druck (bar)	10
Eintrittstemperatur (°C)	100
Austrittstemperatur (°C)	133
Durchsatz (kg/h)	15,75
Destillationsteil:	
Druck (bar)	1
Temperatur – Kopf (°C)	45
Temperatur – Sumpf (°C)	182
Einsatzmenge (kg/h)	15,75
Destillat (kg/h)	12,60
Purge (kg/h)	0,05
Sumpf (kg/h)	3,15

Folgendes Ergebnis wurde erzielt:

Zusammensetzung

Strom	C ₅	C ₆	C ₇₋₁₁	C ₁₂	C ₁₃₊	Summe C ₇₊
Einsatzgemisch K1	<0,1	80,6	0,4	15,7	3,3	19,4
=Reaktoraustrag						1
Destillat K1	0,1	99,9	<0,1	<0,1	<0,1	-
Sumpf K1	<0,1	0,4	1,3	81,2	17,1	99,6

Daraus ergibt sich ein C_6 -Olefin- Umsatz von 98,4% und eine C_{12} -Selektivität von 82,6% (bezogen auf die umgesetzten C_6 -Olefine).

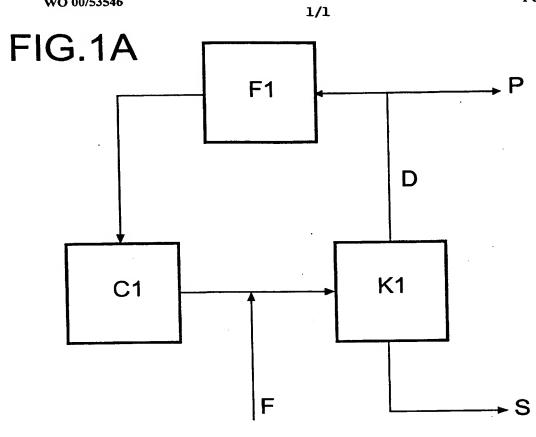
Patentansprüche

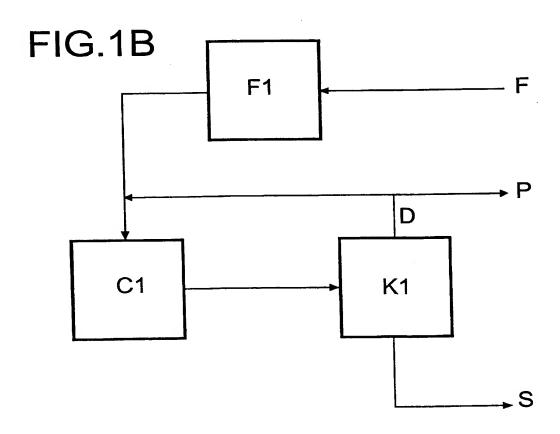
- Verfahren zur Oligomerisierung von C₆-Olefinen durch Umsetzung eines C₆-Olefine enthaltenden Reaktionsgemisches an einem Nickel enthaltenden Festbettkatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung am Festbettkatalysator mit einem Umsatz zu oligomerisierten C₆-Olefinen, bezogen auf das Reaktionsgemisch, von maximal 30 Gew.-% gefahren wird.
 - Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung am Festbettkatalysator mit einem Umsatz zu oligomerisierten C₆-Olefinen, bezogen auf das Reaktionsgemisch, von 10 bis 30 Gew.-% gefahren wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomerisierung im wesentlichen eine Dimerisierung ist.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Nickel enthaltende Festbettkatalysator als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid enthält.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Druck im Bereich von 10 bis 300 bar und einer Temperatur im Bereich von 30 bis 300 °C durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
 es kontinuierlich in flüssiger Phase durchgeführt wird.

15

- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem Schachtofen adiabatisch durchgeführt wird und ein Teil des umgesetzten Gemisches in die Umsetzung zurückgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Einsatzgemisch vor der Umsetzung in einer Kolonne zur Trennung von C₆-Olefinen und Oligomeren fraktioniert wird, die C₆-Olefine in die Umsetzung geführt werden, das umgesetzte Gemisch in die Kolonne zurückgeführt wird und die Oligomere (C₇₊-Kohlenwasserstoffe) ausgeschleust werden.
 - 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das umgesetzte Gemisch nach der Umsetzung in einer Kolonne zur Trennung von C₆-Olefinen und Oligomeren fraktioniert wird, die C₆-Olefine in die Umsetzung zurückgeführt werden und die Oligomere ausgeschleust werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
 das Reaktionsgemisch vor der Umsetzung über ein Schutzbett geführt
 wird.

WO 00/53546 PCT/EP00/01578





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

intern nal Application No PCT/EP 00/01578

A CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C07C2/10			
•	•			
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national class	sification and IPC	·	
	SEARCHED ocumentation searched (classification system followed by classification system followed by classif	fication eymbola)		
IPC 7	CO7C	icalion symbols)		
		,		
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent t	hat such documents are included. In the fields sea	rched	
			*	
	data base consulted during the International search (name of dat	a base and, where practical, search terms used)		
EPO-I	nternal		·	
•		•		
			·	
C. DOCUM Category *	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the	A relevent page proce	Relevant to claim No.	
	Citatori oi document, was indicatori, whole appropriate, or a	o roovalli palasagos	TIGIOVAIL IS CAMITIO.	
X	DE 43 39 713 A (BASF AG)		1-10	
	24 May 1995 (1995-05-24) cited in the application	ŀ		
	claims			
•				
	·			
			•	
	3			
Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in	annex.	
° Special ca	ategories of cited documents:	To later document published after the inten-	national filing date	
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with to cited to understand the principle or the invention		
filing		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to		
"L° document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another		involve an inventive step when the doc "Y" document of particular relevance; the cla	almed invention	
"O" docum	n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	cannot be considered to involve an involve an involve an involve document is combined with one or more ments, such combination being obvious	e other such docu-	
"P" docume	means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	in the art. *&" document member of the same patent fi	•	
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sear		
. 9	May 2000	16/05/2000		
Name and	malling address of the ISA	Authorized officer		
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni,		• ()	
	Fax: (+31-70) 340-2040, 1X. 31 651 690 ft, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Geyt, J		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intert. nal Application No
PCT/EP 00/01578

Patent document Publication cited in search report date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4339713 A 24-05-1995	DE 59407191 D WO 9514647 A EP 0730567 A ES 2122510 T JP 9505618 T US 5849972 A	03-12-1998 01-06-1995 11-09-1996 16-12-1998 03-06-1997 15-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 00/01578

A. KLASS	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C2/10		
2	33,32,13		·
Nach der in	nternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb	ole)	
IIK /			
Rechambie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, e	gwait diago unter dia recharchiatan Gehieten	tallon
Tiochol Gillo	nto about their 2011 Hilliosophulaton goliotolico vololiolitici liungosi, o	·	raueri
Wähmnd de	er Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (I	Name der Detenhank und auft verwendete	Suphhamitto)
	nternal	vario del Datoribario una evil, vermenoso	
LIUI	incer nat		•
		į.	
CAISW	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angat	pe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 39 713 A (BASF AG)		1–10
	24. Mai 1995 (1995-05-24)	•	•
٠.	in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	·	
		·	
•			·
-		·	
	·		
	Α	•	
		٠.	
		•	
		•	19
· -			
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach derr oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	Internationalen Anmeldedatum
aber r	ontlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundellegenden Prinzips	r zum Verständnis des der
Anme	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen idedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedei	itung: die beanspruchte Erfindung
achair	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	kann allein aufgrund dieser Veröffentlik erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	abiai wandan
ausge	führt)	kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit	er derunena detrachtet
eine E "P" Veröffe	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach seanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselber	Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Re	
9	. Mai 2000	16/05/2000	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bedlensteter	
	Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 3403016	Van Geyt, J	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. nalee Aktenzeichen
PCT/EP 00/01578

lm Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der	Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie	Veröffentlichung
DE 4339713 A	24-05-1995	DE 59407191 D WO 9514647 A EP 0730567 A ES 2122510 T JP 9505618 T US 5849972 A	03-12-1998 01-06-1995 11-09-1996 16-12-1998 03-06-1997 15-12-1998